

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-211386

(43)Date of publication of application : 17.09.1987

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

C23C 4/08

C23C 4/10

F23R 3/00

(21)Application number : 61-052484

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 12.03.1986

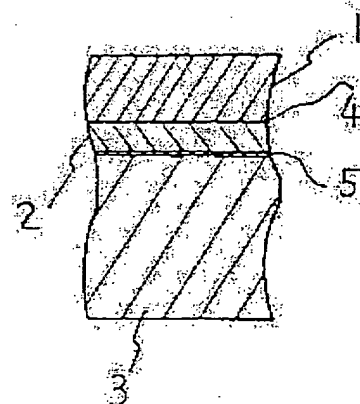
(72)Inventor : IIZUKA NOBUYUKI
HIROSE FUMIYUKI
ASAHI NAOTATSU
KOJIMA YOSHIYUKI

(54) CERAMIC COATED HEAT RESISTANT MEMBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a titled heat resistant member having excellent bond strength by forming a bond layer essentially consisting of Co, etc., via a boundary layer consisting of a compd. on a base material essentially consisting of Ni, etc., and forming a ceramic coating layer essentially consisting of ZrO via an oxide layer essentially consisting of Al on the bond layer.

CONSTITUTION: The bond layer 2 of the alloy which contains either Ni or Co as the essential component, contains Cr and Al, and is higher in the resistance to high-temp. oxidation and high-temp. corrosion than the base material 3 essentially consisting of at least one kind of Ni, Co and Fe is provided to 0.03W0.5mm thickness on the above-mentioned base material 3 via the boundary layer 5 which consists of any one among oxide, nitride, and carbide and has 0.1W20,, thickness. The coating layer 1 consisting of the ceramics which consists essentially of ZrO₂ and contains any one among CaO, MgO, and Y₂O₃ is formed on such bond layer 2 via the oxide layer 4 which consists essentially of Al and has 0.1W20,, thickness. The ceramic coated heat resistant member to be used in high-temp. or high-temp. corrosive environment is thus obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-211386

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月17日

C 23 C 28/00
4/08
4/10
F 23 R 3/00

B-7141-4K
6686-4K
6686-4K
7616-3G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 セラミック被覆耐熱部材およびその製造方法

⑮ 特 願 昭61-52484

⑯ 出 願 昭61(1986)3月12日

⑰ 発 明 者 飯 塚 信 之 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内
⑰ 発 明 者 広 瀬 文 之 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内
⑰ 発 明 者 朝 日 直 達 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者 児 島 慶 享 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑰ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

セラミック被覆耐熱部材およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Ni, Co, Feの少なくとも1種を主成分とする基材上にNiとCoの一方を主成分としCrとAlを含み前記基材よりも高温耐酸化、高温耐蝕性に優れた合金の結合層を有し、前記結合層上にZrO₂を主成分とするセラミックから成る被覆層を有する耐熱部材において、前記結合層と前記セラミック被覆層の境界に予めAlを主成分とする酸化物層を形成し、かつ、前記結合層と前記基材との境界に化合物からなる境界層を有することを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記化合物からなる境界層が酸化物、窒化物、炭化物のいずれか1つであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記化合物

からなる境界層の厚さが0.1 μm ~ 20 μmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

4. 特許請求の範囲第1項において、前記セラミック被覆層を構成する材料が、ZrO₂を主成分とし、CaO, MgO, Y₂O₃のいずれか1つを含むものであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

5. 特許請求の範囲第1項において、前記結合層を構成する材料が、CoあるいはNiのいずれか1つもしくはそれらの組み合わせに、Crを10~30重量%及びAlを5~30重量%含み、更にHf, Ta, Y, Si, Zrの1つ以上を0.1~5重量%含む合金よりなることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

6. 特許請求の範囲第1項において、前記Alを主成分とする酸化物層の厚さが0.1 μm ~ 20 μmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

7. 特許請求の範囲第1項において、前記結合層

の厚さが0.03mm~0.5mm、前記セラミック被覆層の厚さが0.05mm~0.8mmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材。

8. Ni, Co, Feの少なくとも1つを主成分として構成された基材の表面に、酸化物と窒化物と炭化物のいずれかの化合物からなる被覆層を形成する工程と、NiとCoの一方を主成分としCrとAlを含み前記基材よりも高温耐酸化性、高温耐食性に優れた合金の結合層を形成する工程と、前記結合層の表面にセラミックからなる被覆層を形成する工程と、前記結合層と前記セラミック被覆層の境界にAlを主成分とする酸化物層を形成する熱処理工程とを含むことを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

9. 特許請求の範囲第8項において、前記結合層を、酸素分圧 10^{-3} 気圧以下の雰囲気中でプラズマ溶射にて形成することを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

10. 特許請求の範囲第8項において、前記Alを

ないような方法の検討が盛んに行なわれている。このような方法として、部材の冷却方法が各種検討されている。又、もう一つの方法として熱伝導率の小さいセラミックを、金属部材の表面にコーティングする方法がある。このようなコーティングは熱遮蔽コーティング (Thermal Barrier Coating 以下TBCと略す) と呼ばれる。TBCは各種の冷却方法と組み合わせて用いることにより、その効果は大きくなる。一例として、基材である金属部材の温度をTBCを施さないものに比べて50~100℃で低減できるという報告もある。このような方法を用いることによつて、高温ガスタービン等の構成部材の信頼性を向上させることができる。ところで、TBCの技術的課題としては、TBCは基材を構成する耐熱合金と物性値が異なるセラミック被覆層1を組み合わせたものであるため、基材とセラミック被覆層との密着機構及びその信頼性の問題がある。特に、ガスタービン等では起動停止等の熱サイクルにより、セラミック被覆層の剥離、脱落等の損傷が生じる。そこで、

主成分とする酸化物層を形成する工程は、600℃~1200℃の温度範囲で1時間~200時間、大気中で加熱処理する工程を含むことを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高温あるいは高温腐蝕環境下で用いられる耐熱部材及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

発電用ガスタービンプラントの発電効率を向上することを目的として、ガスタービンの高温化技術が検討されている。このような高温化に伴つて、ガスタービン部材の耐熱温度の向上が望まれている。Ni基あるいはCo基等の合金材料の開発により、これら耐熱合金の耐熱温度が向上してきているが、現状では850℃程度で飽和している。一方、セラミック材料は耐熱性の点では金属材料に比べて優れているが、構造材として用いるには靱性等の問題がある。従つて、このような部材の高温化に対処するために、部材が高温になら

このような点を解決する方法として各種の手段が用いられている。主な方法としては、例えば、特開昭55-112804号公報に見られる如くセラミック被覆層と基材との間に、金属材料からなる結合層を設けるものがある。その結合層は基材とセラミック被覆層の物性値の相異を緩和することを目的としている。この場合、セラミック被覆層と結合層との密着機構は機械的な結合にすぎずその強度は2~5kg/mm²である。更に、結合層の他に、結合層とセラミック被覆層の間に、結合層を構成する合金材とセラミック被覆層を構成する材料との混合物からなる層を形成したものがある。この方法はセラミック被覆層と結合層との物性値の相異を緩和することを目的としたものであるが、この場合も、セラミックと合金材流との結合状態は機械的な結合にすぎない。従つて、熱サイクル等により、TBCに大きな熱応力が生じた場合、結合力の弱い部分から剥離、脱落等の損傷が生じることになる。

更に、このようなTBCに用いるセラミック被

被覆層、結合層及び中間層は、主にプラズマ溶射法で形成される。その理由は被覆層形成速度が速く経済性に優れていることの他に、セラミック被覆層に適用した場合に溶射被膜の多孔質な構造を利用することにある。すなわち、空孔や微細なクラックを形成することにより、空孔やクラックを、熱応力の緩和作用に利用している。このように、プラズマ溶射で形成したセラミック溶射被膜は、スパッタリング等の方法で形成した緻密なセラミック被覆層に比べ熱サイクル等の作用による熱衝撃性に優れている。しかし、TBCは高温で、燃料中の不純物等による高温腐蝕条件下で用いられるため、プラズマ溶射により多孔質構造のセラミック被覆層を形成したTBCでは、結合層あるいは中間層を形成する合金材料の高温酸化、高温腐食の問題がある。合金材料は高温耐酸化、耐食性に優れた成分であるが、それらの合金被覆層の形成方法により、必ずしも、本来の合金材料で予想される高温耐酸化性、耐食性を発揮するものではないと考えられる。本発明者らの検討によれば

TBCを高温酸化或いは高温腐食環境下にさらした後、熱サイクル試験を行なった結果、その耐久性は著しく低下することが判明した。この場合、セラミック材料と合金材料との結合が本来機械的な結合でその強度が弱いことに加え、更に、その境界部分の合金材料の表面が酸化あるいは腐蝕されその密着力が更に低下したためと考えられる。
〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のTBCでは、セラミックと合金材料の結合力が低いということ、更に、高温酸化、高温腐蝕等により合金材の表面が変化しセラミック合金材料の結合力が更に低下すると考えられる。このような問題点はTBCの信頼性を大巾に低下させるものである。プラズマ溶射法においても、大気中で溶射を行なう他に、プラズマアークの周囲の雰囲気気を制御し更にその雰囲気圧力をも制御する減圧雰囲気中溶射が行なわれている。このような減圧雰囲気中溶射によれば、溶射中の溶射粒子が酸腐等によつて汚染されないで、非常に良好な金属合金結合層が形成できる。このような金属合

金結合層は高温ガスタービン部材の高温酸化、高温腐食を防止する被覆層として利用されている。そこで、本発明者らは以上の点にかんがみて、TBCの信頼性を向上させることを目的として、セラミックと合金材料の結合機構の強化という点に注目し各種の検討を行なった。

本発明者らは、従来用いられている各種の材料によるTBCについて検討した。例えば、ZrO₂系セラミック被覆層と金属合金材料からなる結合層とから成るTBCを用い、TBCの高温酸化試験を実施した。この試験は高温条件下で使用されるガスタービン部品あるいは局部的に高温になるガスタービン部品へのTBCの施工を考慮したものである。その結果、従来のTBCはZrO₂系被覆層と結合層の界面の酸化が著しく進行することが判った。そして、試験前後のTBCの密着力を判定した結果、1000℃、500時間の酸化試験で、ZrO₂系被覆層と結合層との界面の密着力は1/2～1/4に低下することがわかった。このような密着力の低下は、ZrO₂系被覆層の

厚さ、気孔率、更にZrO₂への添加剤の種類及び量によつて若干の相異が認められるが、いずれもその低下は著しい。又、結合層の合金材料の成分に関しても若干の相異があるが、いずれも低下していた。このような界面の密着力の低下は酸化試験の温度が高くなるほど或いは試験時間の増加とともに著しくなる。そして、1100℃、100時間の試験では一部、界面からの剥離損傷が認められるものがあつた。一方、金属合金材料とZrO₂系材料との混合物を中間層として用いたTBCでは、酸化試験による密着力の低下は更に著しいものであつた。このような結果は、本発明者らが実施した高温熱サイクル試験の結果とも対応している。すなわち、970℃、1020℃、1070℃、1120℃のそれぞれの温度で30分間保持、空冷により150℃までの冷却を繰り返す試験においても試験温度が高くなるに従つて、TBCの損傷が生じるまでの繰り返し数は著しく低下していた。このような従来のTBCの問題は、ガスタービンの高温化に対処した信頼性の優れた

TBCを得る上で重大な障害となる。すなわち、ガスタービン部品の基材温度が高くなるのを防止し、その温度を低減化することを目的としてTBCを実施するに際して、従来のTBCを施した部品ではTBCの高温耐久性が低いので、部品の基材温度の低減を十分発揮することは困難である。

そこで、本発明者らは従来のTBCを施工したガスタービン部品に代り、高温稼働条件下でもガスタービン部品の基材温度の低減化を十分発揮しうる高温耐久性に優れたTBCを施工したガスタービン部品について検討した。

すなわち、本発明者らは以上のような点を考慮して、ガスタービンの高温化を達成しうるに十分なTBCを得ることを目的として各種の検討を行ない、耐久性に優れたTBCを有したガスタービン部品を発明するに至った。

本発明の目的は、TBCの信頼性を向上させることにある。すなわち、セラミック材料と基材との結合力が長期間にわたって安定しており、クラックや剥離の起りにくいTBCを提供することに

CaOの量は4～10重量%、MgOの量は8～24重量%、 Y_2O_3 の量は4～20重量%が望ましい。CaOとMgOと Y_2O_3 の2つ以上を複合添加することも可能である。

〔作用〕

本発明によれば、Alを主成分とする酸化物層が、高温雰囲気中でも安定であり、これにより合金結合層の酸化の進行を防止し、しかもセラミック被覆層との結合強度も強いため、長期間の使用に対してもセラミック被覆層のクラックの発生、剥離を防止できる。更に、結合層と基材の境界に熱的に安定な化合物から成る境界層を設けることにより、長期間の使用による結合層中の合金元素の基材への拡散を防止し、結合層の変質によるTBCの耐久性の低下を防止できる。

〔実施例〕

以下、本発明の詳細について説明する。先ず、従来のTBCの問題点について詳細に検討し、その原因について調べた。各種の酸化試験を実施したTBCについて、その断面組織の観察を行なつ

ある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、金属材料より成る基材上に、酸化物、酸化物、炭化物より選ばれた化合物よりなる被覆層を形成し、その上にNiとCoの一方を主成分としCrとAlを含み基材よりも高温耐酸化、高温耐蝕性に優れた合金の結合層を形成し、前記結合層上にセラミック被覆層を形成し、更に前記結合層とセラミック被覆層との境界に予めAlを主成分とする酸化物層を形成したことを特徴とする。

基材は、Niを35～61重量%、Coを1～3重量%、Feを14～27重量%含むNi基合金が望ましい。

結合層は、Ni又はCoを主成分とし、Crを10～30重量%及びAlを5～30重量%含む合金が望ましい。これに更にHf、Ta、Y、Si、Zrの1つ以上を0.1～5重量%含むと更に望ましい。

セラミック層は、 ZrO_2 を主成分とし、CaOとMgOと Y_2O_3 の1つを含むものが望ましい。

た。その結果 ZrO_2 系被覆層と結合層との界面部分に欠陥が生じていた。結合層と ZrO_2 系被覆層との間に合金材料と ZrO_2 系材料との混合層を形成したTBC酸化試験結果では、中間層の合金材料は著しく酸化していた。これら現象は高温熱サイクル試験でも認められる。すなわち、TBCでは、熱応力を緩和する多孔質あるいは微細クラックを有した構造の ZrO_2 系被覆層を通じて結合層或いは中間層の酸化という問題が生じる。このような酸化は、界面の密着力を著しく低下させ、熱応力等によつてその界面部からTBCに剥離損傷が生じることになる。このような界面の酸化の原因としては、高温状態で ZrO_2 系材料が半導体となり、酸素の移動を容易にし、境界面部の酸素分圧の増加を生じることも一つの重要な要因であると考えられる。このような酸化は例えば中間層を形成した場合、界面の面積の増加を招くのでより促進すると考えられる。従来のTBCについて界面の状態を分析した結果、界面にはCrを主成分とする酸化物が形成されていた。